



TITLE:

高分子/高分子混合系の高次構造形成(基研モレキュール型研究会「凝縮系物理学における遅い動的過程」,研究会報告)

AUTHOR(S):

橋本, 竹治

CITATION:

橋本, 竹治. 高分子/高分子混合系の高次構造形成(基研モレキュール型研究会「凝縮系物理学における遅い動的過程」,研究会報告). 物性研究 1991, 56(4): 433-436

ISSUE DATE:

1991-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94575>

RIGHT:

高分子／高分子混合系の高次構造形成

京都大学工学部 橋本竹治

1. はじめに：高分子／高分子混合系の非平衡構造の時間発展について

物性物理学の分野において、平衡系の統計力学的研究が進展するにつれて、多くの研究者の興味により困難な非平衡・非線形系の統計力学的研究に向けられるのは自然の勢いと言えよう。近年、非平衡・非線形系に特有な現象として、相転移に伴う「揺らぎ」の時間発展、即ちパターン形成（自己秩序化過程 self-assembling process）の機構、運動、構造の研究が活発に展開されるに至った。

二成分・分子混合系 A/B に対して、その熱力学的不安定領域（スピノーダル領域）に於けるスピノーダル分解、(Spinodal decomposition (SD)) を経たパターン形成を考えて見よう。この系の平衡構造は極めて単純であり、A-rich, B-rich 相の巨視的二相相分離構造である。その特徴は温度(T)、組成(ϕ)、圧力(P)により一義的に定まる。しかしながら平衡構造に至る中間構造（非平衡構造）は極めて多彩であり、構造形成の経路（パス）に依存して千変万化するはずである。即ち非平衡構造は当然、時間(t)の関数である（“非平衡現象”）とともに、初期条件または熱履歴にも依存する（非線形現象、“メモリー効果”を有する）。この千変万化、多彩、複雑なパターン形成に於いて、それを支配する普遍的な法則の探求こそがパターン形成の中心研究課題となろう。

パターン形成の時間発展を研究する手法としては、実空間観察（顕微鏡観察）及び逆空間観察（中性子小角散乱(SANS)、X線小角散乱(SAXS)及び光散乱(LS)等の散乱現象による観察）の両観察法を用い、in situ または real time で解析するという手法が用いられる。本研究は従来、理論上の興味からも、また実験上の制約からも、多くの研究が臨界点近傍で成され、臨界現象の問題として発展してきた。パターン形成の機構・運動・構造に関しては、主にそのグローバルな特徴が問題とされて来たにとどまり、パターンの細部の特徴（ローカルな特徴、例えば界面構造の時間発展）にまで、言及されることはなかったといっても過言ではない。

高分子混合系の特徴は、低分子混合系に比し、極めて長い特性時間 t_c 及び特性距離 ξ を持つ。この特徴を利用することにより、相転移に伴うパターン形成の全貌を極限的に明らかにすることも可能と思われる。即ち臨界点の近傍でのパターン形成のみならず、臨界点から離れた深いクエンチ及び非臨界組成でのパターン形成を研究することも可能であろうし、パターン形成自体もグローバルからローカルな特徴に至るまで、詳細に研究することも可能であろう。また得られた結果を、他の物理系（金属アロイ、無機ガラス系、単純液体系、液晶系、マイクロエマルジョン系）のそれらと比較することにより、高分子系の挙動の「普遍性」と「個性」(特徴)を明らかにすることも可能であろう。更にこの種の研究が、高分子物理学のみならず物性物理学全般に与えるインパクトをも期待されるのではなかろうか。

2. 対象

一相状態の二成分高分子混合系を不安定領域にクエンチすることによって、系はスピノーダル分解を起こす。このスピノーダル分解による等温相分離過程は、逆空間解析により、次の三つの領域に分けることができると報告されている。

i) 初期過程・・・Cahn-Cookの線形化理論に従い、濃度ゆらぎが成長する過程。更に詳細には、散乱関数の極大位置を示す散乱ベクトル q_m (系に支配的な濃度ゆらぎのフーリエ成分の波数)に関して、 q_m がとともに減少する時間領域(極初期)と t に依存せず一定値をとる時間領域(初期)に分けられる。

ii) 中期過程・・・濃度ゆらぎの波長と振幅が共に成長する過程。

iii) 後期過程・・・濃度ゆらぎの振幅が平衡値に達し、明瞭な界面を有するドメイン構造が“動的自己相似性”をもち成長する過程。

ここでは、特に後期過程に於る局所構造の時間発展に焦点をあてて最近の研究の進展状況を紹介することにする。

図1に示すような二成分高分子混合系のスピノーダル分解後期過程を時間分解散乱法によって測定することにより、図2のような散乱パターンを得ることができる。この散乱パターンから、ドメイン構造の成長を特徴づけるパラメーターを得ることができる。これらのパラメーターは、大きく

分けて二種類に分類することができる。即ち、ドメイン全体の構造を特徴づけるグローバル・パラメーターとドメインの局所構造を特徴づけるローカル・パラメーターである。グローバル・パラメーターとは、実空間においては図1に示す支配的な濃度ゆらぎの波長 $\Lambda_m(t)$ 及び両ドメイン間の成分高分子の組成差 $\Delta\phi(t)$ であり、逆空間においては、図2に示す散乱関数のピーク位置の波数 q_m 、ピーク位置の強度 I_m である。もう一つのローカル・パラメーターとは、界面領域の相分離構造を特徴づけるパラメーターであり、図1に示す界面の平均半径 $R_m(t)$ 又は $R_m(t)$ と密接に関連した単位体積あたりの界面の面積 $\Sigma(t)$ 及び波打った界面の局所厚み $t_l(t)$ である。この $\Sigma(t)$ 、 $t_l(t)$ は、散乱関数のPorod領域の解析(図2に示す)より求めることができる。ローカル・パラメーターである $\Sigma(t)$ 、 $t_l(t)$ の時間変化に注目することによって、相分離後期過程はさらに後述するように二つの領域に区分されることがわかった。

3. 試料・実験方法

用いた試料は、ポリブタジエン(PB)/ポリイソブレン(PI)混合系である。これらの試料のキャラクタリゼーションをTable 1に示す。この混合系は、LCST型の相図を有し、ほぼ臨界組成のPB/PI=50/50(wt/wt)の混合系のスピノーダル温度は、 $26 \pm 1^\circ\text{C}$ である。測定サンプルの準備は溶剤キャスト法によりPB/PI混合系のトルエン溶液より成膜した。このフィルムを相分離温度、 33.0°C に温度ジャンプさせ、その相分離の様子を時分割光散乱法を用いて測定を行った。

4. 結果・考察

4-1. 局所構造の時間発展と後期過程ⅠとⅡ

図3に 33°C での相分解過程の光散乱のパターンの時間変化を示す。まず、グローバルな構造の時間変化について考察を行う。相分離構造の成長に伴いピーク位置の波数 q_m の減少とピーク位置の強度 I_m は増大してゆく。そして、この q_m 、 I_m は、

$$q_m \sim t^{-\alpha}, I_m \sim t^{\beta} \quad (1)$$

と時間のべき乗で表される。この q_m 、 I_m の時間変化を両対数プロットしたものを図4に示す。図4の各プロットの傾きより、スケーリング指数 α 、 β の値を求めることができる。この α と β の関係が $\beta > 3\alpha$ から $\beta = 3\alpha$ へと変化する時間が、中期過程から後期過程へのクロスオーバー点 $t_{or.1}(\tau_{or.1})$ であり、 $t_{or.1} = 150 \text{ min.} (\tau_{or.1} = 15)$ である。ここに、 $\tau_{or.1}$ は、 $\tau_{or.1} = t_{or.1}/t$ 。換算時間である。

以上の様にグローバルな構造からは中期から後期過程へのクロスオーバーがみられるのがわかる。次にスケーリング関数を見ることによりグローバル・ローカル両構造の変化を調べてみることにする。

図5には(2)式で定義されるスケーリング関数の時間変化を示したものである。

$$F(x) \equiv q_m(t)^3 I(x), x \equiv q/q_m(t) \quad (2)$$

スケーリング関数の変化より、図5に示す様に3つの時間領域に分けることができる。

Sample	Mw $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
PB	5.8	1.2
PI	10.3	1.3

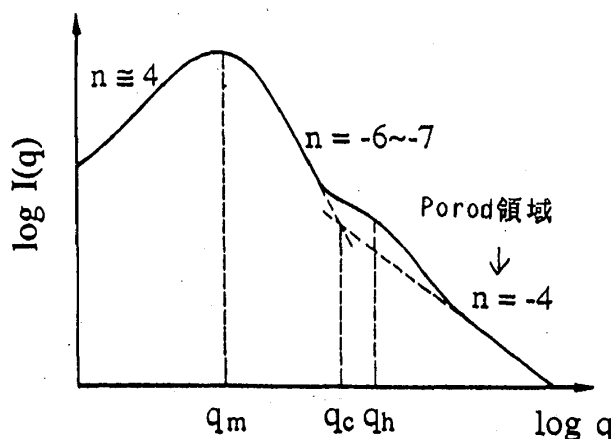
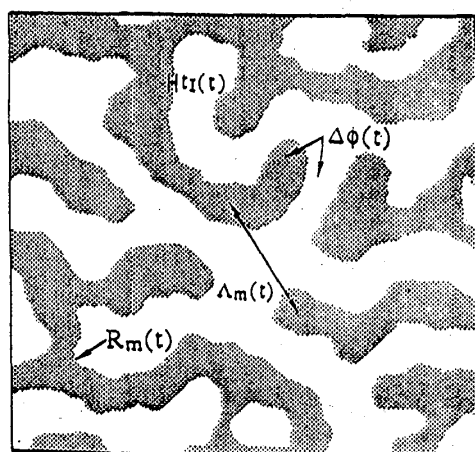


図1 スピノーダル分解後期過程の相分離構造 図2 スピノーダル分解後期過程の散乱パターン

1. 中期過程 (20min. < t < 150min., 2 < τ < 15)

スケーリング関数は重ならず時間の経過と共に上昇してゆく。これは、系の濃度ゆらぎの振幅がまだ平衡値に達していないためである。このスケーリング関数から求められる中期から後期へのクロスオーバー点は q_m , I_m の時間変化より求めたものと一致する。

2. 後期過程 I (150min. < t < 920min., 15 < τ < 89)

ピーク位置付近のスケーリング関数は重なっており、グローバルな構造は自己相似的に成長し、特徴的な長さ $\Lambda_m(t) = 2\pi/q_m(t)$ によりスケールできる。しかし、広角側は時間の経過と共にまだ上昇しており、ローカルな構造は $\Lambda_m(t)$ によってスケーリングされていないことがわかる。これは界面の厚みによる影響と考えられる。

3. 後期過程 II (920 min. < t, 89 < τ)

920 min. 付近よりグローバルな構造の成長に伴い、界面の厚みのスケーリング関数への影響はほとんど無視できるようになり、スケーリング関数は全体的に重なる様になる。グローバル・ローカル両方の構造が時間とともに増大する1つの長さのスケールによりスケーリングされていること、即ち動的スケーリング仮設の正立がわかる。この2. と3. のクロスオーバーの時間を $t_{cr,2}(\tau_{cr,2})$ と定義する。

次にローカルな構造の時間変化について解析した結果を示す。ローカルストラクチャーを特徴づけるパラメーター $\Sigma(t)$, $t_l(t)$ は Porod 領域の散乱関数の解析により求めることができる。この領域における散乱関数は (3) 式の様に書き表される。

$$I(q,t) = \kappa \langle \eta^2 \rangle \Sigma(t) q^{-4} \exp[-\sigma(t)^2 q^2] \quad (3)$$

ここで κ は比例定数、 $\langle \eta^2 \rangle$ は濃度ゆらぎの自乗平均であり、 $\kappa \langle \eta^2 \rangle$ は

$$\kappa \langle \eta^2 \rangle = \int_{q''}^q I(q,t) q^2 dq / [\pi \phi(1-\phi)] \quad (4)$$

と表される。よって、

$$\bar{I}(q,t) = I(q,t) / \int_{q''}^q I(q,t) q^2 dq$$

$$= \Sigma(t) q^{-4} \exp[-\sigma(t)^2 q^2] / [\pi \phi(1-\phi)] \quad (5)$$

となり、 $\ln [q^4 \bar{I}(q)]$ vs. q^2 のプロットにおいて、傾きより σ 、縦切片より Σ を求めることができる。ここで特性界面厚み t_l と σ とは、

$$t_l = \sqrt{2\pi} \sigma \quad (6)$$

という関係がある。この解析結果から $\Sigma(t)$ は時間のべき乗

$$\Sigma(t) \sim t^{-\gamma} \quad (7)$$

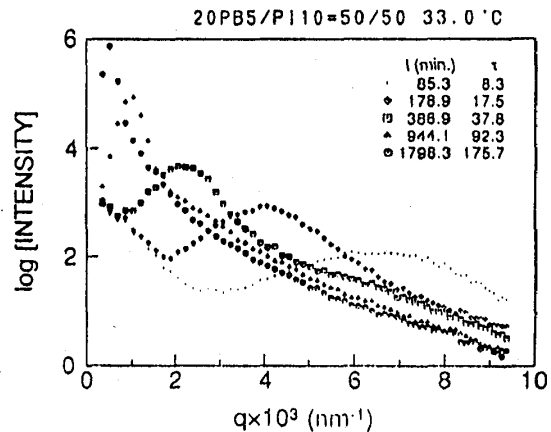


図3 光散乱パターンの時間変化

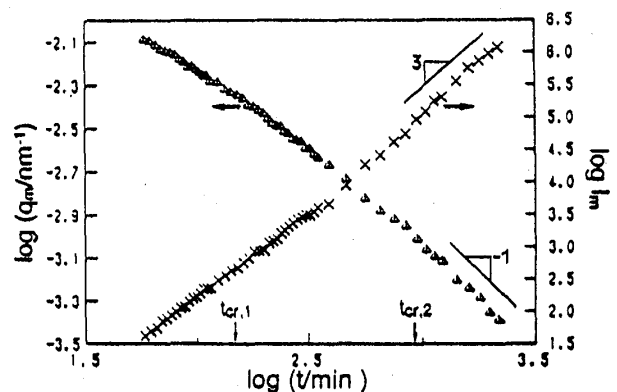
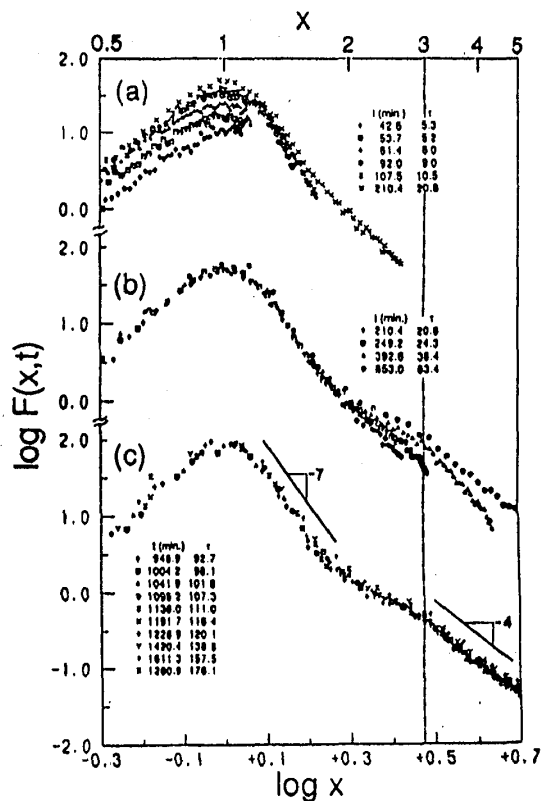
図4 $q_m(t)$ 及び $I_m(t)$ の時間変化

図5 スケーリング関数の時間変化

に從い、 γ は全領域で1になっていることがわかった。図6は、このような解析から得られた $\Sigma(t)/q_m(t)$ 及び特性界面厚み $t_l(t)$ の時間発展を示す。 $t_{or,2}=920\text{ min.}$ ($\tau=180$)付近で、 $t_l(t)$ は、ほぼ一定値となること、また、 Σ/q_m の傾きが0.23から0へと変化しており、界面構造の時間発展に関してクロスオーバーがはっきりみられた。

今までのローカル・グローバル両方の構造の時間変化の解析結果より、中期と後期のクロスオーバーに加えて、後期過程の中でも $t_{or,2}=920\text{ min.}$ 付近に、もう一つのクロスオーバーがあることがわかる。以上をまとめると、スピノーダル分解後期過程は更に次の2つの過程に分けることが必要であることがわかった。

i) 後期過程 I・・・濃度ゆらぎの振幅又は濃度差 $\Delta\phi$ は平衡値に達し、ドメイン構造の大きさのみが時間とともに変化する過程。構造の時間発展は3つの長さのスケールの時間発展、即ち $\Lambda_m(t)$, $1/\Sigma(t)$, $t_l(t)$ により記述され、スケーリング指数 β , α , γ の間には、 $\beta=3\alpha$ ・・・(8) $\alpha<\gamma$ ・・・(9)なる関係がある。特に(9)式は局所構造の方がグローバル構造より、より速く緩和し平衡状態に近づくことを意味する。

ii) 後期過程 II・・・局所構造からグローバル構造に至るまで時間に依存した一つの長さのパラメーターでスケーリングできる過程。 $\beta=3\alpha$ 及び $\alpha=\gamma$ である。スケーリング関数は全体的に重なっている。

4-2. スケールされた構造関数の特徴

観測に用いる長さのスケール r が $r>R_m$ では、界面は図1に示すように“波打ち、入り込んでいる”ためスケーリング関数の漸近挙動 $F(x)\sim x^{-n}$ を特徴づける指数 n は $n=6-7$ となるが、 $r<R_m$ では、界面は充分に“平ら”となり、 $n\approx 4$ となる(より厳密には(5)式、図5)。 $n=6-7$ から4へのクロスオーバーは $r=R_m$ 又は $q=q_0=1/R_m$, $q_0/q_m\approx 2$ で起こる(図5)。図5に於て高次の極大が $x=3$ に存在することから、 $r<R_m$ での局所構造は、平坦なラメラの周期的な積層構造から構成されていることが示唆される。

5. 複雑な要因

以上の結果は、最も単純な系、即ち臨界組成を有する非晶質/非晶質高分子混合系のガラス転移温度 $T_g(=-100^\circ\text{C})$ より十分高い温度で、比較的臨界点に近い状態での液-液相分離によるパターン形成に関するものであった。($\varepsilon_T\approx (1/T_g - 1/T)/(1/T_g) \approx 2.29 \times 10^{-2}$)パターン形成は以下の要因により、より複雑多彩になることを言及したい。

(i) 非臨界組成

相分離の進行に伴い、共連続構造(bicontinuous, percolated structure)から少数相が離散的となるクラスター構造(海-島構造)へと相分離構造そのものが変化する(Percolation-Cluster転移)こと、この転移に伴い成長則も変化することが観察された。重合度の高い高分子対では、この転移により成長停止も起こり得る(spontaneous pinning)。

(ii) 結晶化、ガラス化

相分離の進行に伴い、少なくとも一方の成分のガラス化、結晶化が起こるときには、相分離の進行の停止が起こり得る(physical pinning)。相分離の停止は、架橋反応等々化学反応によっても起こる(chemical pinning)。ゲル化も同様にパターン形成に影響を及ぼす。

(iii) 少なくとも一成分がブロック又はグラフトポリマーの場合

液-液相転移のみならず、コポリマーのミクロ相転移も発現し得るので、一般に二種の相転移の効果を考慮する必要がある。

(iv) 外場(変形、流動)の効果

(v) 構造発展に及ぼす高分子鎖の絡み合い効果-換算プロット上の換算パラメーターの非普遍性

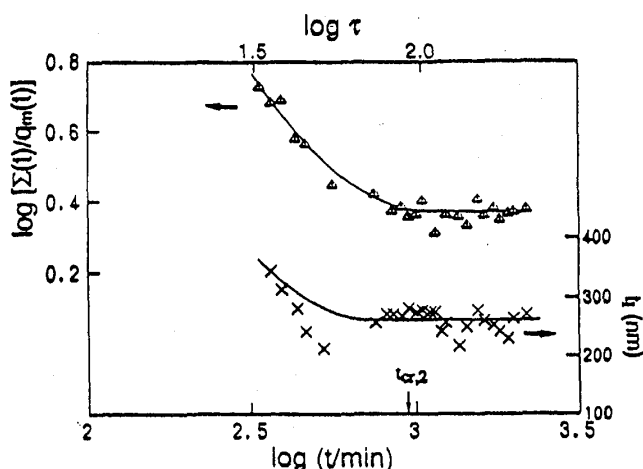


図6 $\Sigma(t)$ 及び $\Sigma(t)/q_m(t)$ の時間変化